

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2528117号

(45)発行日 平成8年(1996)8月28日

(24)登録日 平成8年(1996)6月14日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 3/00	Z A A		C 0 1 G 3/00	Z A A
1/00			1/00	S
H 0 1 B 12/00	Z A A		H 0 1 B 12/00	Z A A
H 0 1 L 39/24	Z A A		H 0 1 L 39/24	Z A A Z

発明の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願昭62-92851	(73)特許権者	999999999 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目19番2号
(22)出願日	昭和62年(1987)4月15日	(72)発明者	藤木 道也 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162 番地 日本電信電話株式会社茨城電気通 信研究所内
(65)公開番号	特開昭63-256519	(72)発明者	助川 健 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162 番地 日本電信電話株式会社茨城電気通 信研究所内
(43)公開日	昭和63年(1988)10月24日	(74)代理人	弁理士 澤井 敬史
		審査官	後谷 陽一
		(56)参考文献	特開 昭63-252925 (J P, A) 特開 昭63-230523 (J P, A)

(54)【発明の名称】 超伝導体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】一般組成式 (M1) x (M2) y (M3) zOw (M1は (B, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) からなる群から選ばれた一または二以上の元素, M2は (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sn, Pb) からなる群から選ばれた一または二以上の元素, M3はCu, x, y, z, wは任意の原子モル分率) で表される超伝導体の製造方法に於て, M1, M2, M3のハロゲン化物あるいは硝酸塩を加温または加温せずにアルカリ加水分解あるいは加溶媒分解する工程とこれにより生じた生成物を単離した後, 該生成物を酸素雰囲気下あるいは無酸素雰囲気下で加熱処理して金属酸化物とする工程を含むことを特徴とする超伝導体の製造方法。

【請求項2】アルカリ加水分解あるいは加溶媒分解するときの分解剤がアルカリ金属を含まないことを特徴とす

る特許請求の範囲第1項記載の超伝導体の製造方法。

【請求項3】アルカリ加水分解あるいは加溶媒分解するときの分解剤が水溶液中あるいは有機溶剤中で水酸イオンあるいはアルコキシドイオンを発生する能力を有する有機化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の超伝導体の製造方法。

【請求項4】アルカリ加水分解あるいは加溶媒分解するときの分解剤がテトラアルキルアンモニウムヒドロキサイド, トリアルキルスルフォニウムヒドロキサイド, ジアザビシクロウンデセン, ジメチルアミノピリジンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項, 第2項, 第3項いずれか記載の超伝導体の製造方法。

【請求項5】加水分解あるいは加溶媒分解時に, あらかじめ水酸基を2個以上有する有機物質を加えることを特徴とする特許請求の範囲第1項, 第2項, 第3項, 第4

項いずれか記載の超伝導体の製造方法。

【請求項6】あらかじめあるいは加水分解または加溶媒分解後に、ポリマーを添加し、次いで生成物を酸素雰囲気中で加熱処理する工程を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項いずれか記載の超伝導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、超伝導体の製造方法に関するものである。
(従来の技術)

従来、銅酸化物系を中心とした超伝導体の製造法には、(i) 対応する金属酸化物あるいは金属炭酸塩を乳鉢で微細に砕き、あるいは得られた微粉末をふるいにかけて、あるいは適当なバインダーとともに混練りし、800-1200℃の高温で焼結する方法 (Wu, M. K. ら, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)) (ii) 対応する金属硝酸塩の均一水溶液に炭酸ナトリウムを加え、生成した難溶性金属炭酸塩を800℃で脱炭酸し、最終的に1100℃で焼結する方法あるいは蓆酸塩の形で同様に脱炭酸させる方法 (Capon e, D. W. ら Appl. Phys. Lett. 50, 543 (1987)) 等が知られている。

しかしながら、(i) の方法は、固相反応により対応する種々の金属酸化物の固溶体を形成する過程を含み、化学反応の常態からすると、均一な組成を持つ材料を合成するには高温と長時間を要する。例えば、銅酸化物について言えば、2価の銅は1050℃以上の温度では1価の銅に転化することが知られ、これは超伝導性を失うことに通じる。一方、均一な組成の超伝導体を得るには、1100℃以上の高温を必要とする。(ii) の方法は水溶性金属硝酸塩を出発原料にするため、金属塩の均一混合は室温で行われる。しかしながら、800℃で脱炭酸を起こさせ1200℃の高温で脱泡、焼結させる必要がある。これは超伝導体内部に気泡やクラックを生じやすい。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明はこの様な点を改良するために、低温でかつ均一混合焼結を可能とする超伝導体の製造方法を与えるものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、所望の各種金属イオンに対応する各種金属が均一に混合された超伝導体を得るために、ハロゲン化物あるいは金属硝酸塩を水あるいは有機溶剤に溶かした均一な金属イオン混合物を水あるいは有機溶剤に可溶な加水分解剤あるいは加溶媒分解剤により、対応する種々の金属ヒドロゲルや金属オルガノゲルの混合物を生じさせる工程とこれにより生じた生成物を単離した後、該生成物を酸素雰囲気下あるいは無酸素雰囲気下で加熱処理して金属酸化物とする工程を含むことを特徴とする。このとき、加水分解剤または加溶媒分解剤の効果を上げるため、または反応を十分に進行させることを目的に、適宜加温することが出来る。

第一の好ましい態様によれば、加水分解剤あるいは加溶媒分解剤が特に超伝導性発現の妨害となりうるアルカリ金属を含まないことを特徴とし、このような加水分解剤あるいは加溶媒分解剤を用いることで、超伝導転移温度の高い超伝導体を得られる。

第二の好ましい態様によれば、第一の態様においてもっとも好適に用いることができる加水分解剤あるいは加溶媒分解剤として水溶液中あるいは有機溶剤中で水酸イオンやアルコキシドイオンを発生する能力を有する有機化合物を用いることが出来る。最も好ましくは、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリアルキルスルフォニウムヒドロキシド、ジアザビシクロウンデセン、ジメチルアミノピリジンが用いることができる。

第三の好ましい態様によれば、加水分解あるいは加溶媒分解時に、あらかじめ水酸基を2個以上有する有機物質を加える。このような水酸基を2個以上有する有機物質を加えることで、組成の均質性の高い超伝導体を得ることが出来る。

また、他の好ましい態様によれば、あらかじめあるいは加水分解または加溶媒分解後に、ポリマーを添加し、次いで生成物を酸素雰囲気中で加熱処理する。この態様によれば、加水分解あるいは加溶媒分解した後、単離した生成物を酸素雰囲気下あるいは無酸素雰囲気下で加熱処理する工程において超伝導体を任意の形状に成形加工することが容易となる。

本発明の加熱処理について概説すると、本発明の加熱処理は、加水分解あるいは加溶媒分解により合成した混合金属ヒドロあるいはオルガノゲルをその溶液中でさらに加熱処理する事によって、直接微細な混合金属酸化物のプリフォームを得る工程を含めてもよい。また、このようにして合成した混合金属ヒドロゲル、オルガノゲルまたは微細な混合金属酸化物微粒子を粒子間を連続させるためにさらに高温でしかしながら2価銅が還元を起こすには十分低い温度で加熱処理する工程も含む。また、その焼結をより完全に行うため、加水分解時に少量のポリマーを溶液中に共存させ、生成したゲルあるいは溶液加熱処理で生じた金属酸化物微粒子を共存ポリマーに吸着させ、あるいは、単離したゲル体あるいはその加熱により生じた金属酸化物微粒子に少量のポリマーを吸着させたものを焼結する工程を含めても良い。

本発明によれば、高温超伝導体を常温付近で所定の組成に原子スケールで均一混合でき、これの加熱処理により脱水あるいはアルキル部分分解反応を完結させることができ、従って、金属イオンの最小限の拡散により超伝導相を示す結晶構造を従来法に比べ低温で完結することができる。またアルカリ金属を含む塩基性物質による加水分解で起こるこれらイオン類のゲルへの取り込みを完全に抑えることができ、最終的にこれまで報告されている焼結温度に比べ、高温焼結でありがちな2価銅の還元を起こさずに比較的低温で超伝導体の製造が可能になると

言う点で大きな利点を有する。

以下に、本発明の典型的実施例を示す。

(実施例 1)

YCl_3 0.2mol/l, BaCl_2 0.2mol/l, CuCl_2 0.2mol/l の各水溶液を室温にて 1:2:3 の割合で混ぜた。これにテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 10% 水溶液を徐々に添加し、生じたヒドロゲルを吸引ろ過した。これを 300–400℃ で仮焼結した。さらに、酸素雰囲気下、600–900℃ で焼結した。得られた粉末を 400–600Kg/cm² でプレスした。このペレットをさらに酸素雰囲気下、920–1050℃ で焼結した。徐冷した試料を 4 端子交流法により導電率の温度変化を求めた。結果を第 1 図に示す。絶対温度 92K で完全に超伝導に至り、試料の良否の目安である転移幅がわずかに 0.2K であった。

(実施例 2)

LaCl_3 0.2mol/l, BaBr_2 0.2mol/l, CuCl_2 0.2mol/l の各エタノール溶液を室温にて 1:2:3 の割合で混ぜた。これにテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 10% メタノール溶液を徐々に添加し、生じたゲルを吸引ろ過した。これを 300–400℃ で仮焼結した。さらに、酸素雰囲気下、600–900℃ で焼結した。得られた粉末を 400–600Kg/cm² でプレスした。このペレットをさらに酸素雰囲気下、920–1050℃ で焼結した。徐冷した試料を 4 端子交流法により導電率の温度変化を求めた。絶対温度 37K で完全に超伝導に至り、試料の良否の目安である転移幅はわずかに 0.2K であった。

(実施例 3)

YCl_3 0.2mol/l, BaCl_2 0.2mol/l, CuCl_2 0.2mol/l の各水溶液を室温にて 6:4:1 の割合で混ぜた。これにテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 10% 水溶液を徐々に添加し、生じたヒドロゲルを吸引ろ過した。これを 300–400℃ で仮焼結した。さらに、酸素雰囲気下、600–900℃ で焼結した。得られた粉末を 400–600Kg/cm² でプレスした。このペレットをさらに酸素雰囲気下、920–1050℃ で焼結した。徐冷した試料を 4 端子交流法により導電率の温度変化を求めた。絶対温度 83K で完全に超伝導に至り、転移幅はわずかに 0.5K であった。

(実施例 4)

LaCl_3 0.2mol/l, SrCl_2 0.2mol/l, CuCl_2 0.2mol/l の各水溶液を室温にて 9:1:4 の割合で混ぜた。これにテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 10% 水溶液を徐々に添加し、生じたヒドロゲルを吸引ろ過した。これを 300–400℃ で仮焼結した。さらに、酸素雰囲気下、600–900℃ で焼結した。得られた粉末を 400–600Kg/cm² でプレスした。このペレットをさらに酸素雰囲気下、920–1050℃ で焼結した。徐冷した試料を 4 端子交流法により導電率の温度変化を求めた。絶対温度 37K で完全に超伝導に至り、転移幅は 2.5K であった。

(実施例 5)

YCl_3 0.2mol/l, BaBr_2 0.2mol/l, CuCl_2 0.2mol/l の各グ

セリン溶液を室温にて 1:2:3 の割合で混ぜた。これにテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 10% メタノール溶液を徐々に添加し、生じたゲルを吸引ろ過した。これを 300–400℃ で仮焼結した。さらに、酸素雰囲気下、600–900℃ で焼結した。得られた粉末を 400–600Kg/cm² でプレスした。このペレットをさらに酸素雰囲気下、920–1050℃ で焼結した。徐冷した試料を 4 端子交流法により導電率の温度変化を求めた。結果を第 1 図に示す。絶対温度 92K で完全に超伝導に至り、試料の良否の目安である転移幅がわずかに 0.2K であった。

(実施例 6)

YCl_3 0.2mol/l, BaCl_2 0.2mol/l, CuCl_2 0.2mol/l の各水溶液を室温にて 1:2:3 の割合で混ぜた。これに KOH 水溶液を徐々に添加し、生じたヒドロゲルを吸引ろ過した。純水で十分に洗浄した後これを 300–400℃ で仮焼結した。さらに、酸素雰囲気下、600–900℃ で焼結した。得られた粉末を 400–600Kg/cm² でプレスした。このペレットをさらに酸素雰囲気下、920–1050℃ で焼結した。徐冷した試料を 4 端子交流法により導電率の温度変化を求めた。絶対温度 86K で完全に超伝導に至り、試料の良否の目安である転移幅は 0.9K であった。

(実施例 7)

YCl_3 0.2mol/l, BaCl_2 0.2mol/l, CuCl_2 0.2mol/l の各水溶液を室温にて 1:2:3 の割合で混ぜた。これにテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 10% 水溶液を徐々に添加し、生じたヒドロゲルをさらに溶液中で加温処理を施し、生じた黒色沈澱を吸引ろ過した。これを 300–400℃ で仮焼結した。さらに、酸素雰囲気下、600–900℃ で焼結した。得られた粉末を 400–600Kg/cm² でプレスした。このペレットをさらに酸素雰囲気下、920–1050℃ で焼結した。徐冷した試料を 4 端子交流法により導電率の温度変化を求めた。絶対温度 90K で完全に超伝導に至り、試料の良否の目安である転移幅は 0.6K であった。

(実施例 8)

YNO_3 0.2mol/l, BaNO_3 0.2mol/l, CuNO_2 0.2mol/l の各水溶液を室温にて 1:2:3 の割合で混ぜた。これにテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 10% 水溶液を徐々に添加し、生じたヒドロゲルを吸引ろ過した。これを空气中 300–400℃ で仮焼結した。さらに、酸素雰囲気下、600–900℃ で焼結した。得られた粉末を 400–600Kg/cm² でプレスした。このペレットをさらに酸素雰囲気下、920–1050℃ で焼結した。徐冷した試料を 4 端子交流法により導電率の温度変化を求めた。結果を第 1 図に示す。絶対温度 92K で完全に超伝導に至り、試料の良否の目安である転移幅がわずかに 0.2K であった。

(実施例 9)

YCl_3 0.2mol/l, BaCl_2 0.2mol/l, CuCl_2 0.2mol/l の各水溶液を室温にて 1:2:3 の割合で混ぜた。これにポリビニルアルコール水溶液を少量添加し、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 10% 水溶液を徐々に添加し、生じた

ヒドロゲルを吸引ろ過した。これを300-400℃で仮焼結した。さらに、酸素雰囲気下、600-900℃で焼結した。得られた粉末を400-600Kg/cm²でプレスした。このペレットをさらに酸素雰囲気下、920-1050℃で焼結した。徐冷した試料を4端子交流法により導電率の温度変化を求めた。絶対温度93Kで完全に超伝導に至り、試料の良否の目安である転移幅がわずか0.3Kであった。

(実施例10)

YCl₃0.2mol/l, BaCl₂0.2mol/l, CuCl₂0.2mol/lの各水溶液を室温にて1:2:3の割合で混ぜた。これにテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド10%水溶液を徐々に添加し、さらに加温処理して生じた黒色沈澱を吸引ろ過した。これを小量のポリビニルアルコール溶液と混練りし、300-400℃で仮焼結した。

さらに、酸素雰囲気下、600-900℃で焼結した。得られた粉末を400-600Kg/cm²でプレスした。このペレットをさらに酸素雰囲気下、920-1050℃で焼結した。徐冷した資料を4端子交流法により導電率の温度変化を求めた。絶対温度90Kで完全に超伝導に至り、試料の良否の目安である転移幅がわずか0.4Kであった。

以下同様にして、所定の組成に仕込んだY, Scおよびランタニド系元素、Baを初めとするアルカリ土類系元素、そして銅のハロゲン化物、あるいは硝酸塩を原料にして、加水分解して、目的物質を得た。結果を次表にまとめる。

表. 仕込み組成と転移温度の関係

実施例	仕込み組成 (酸素組成は省略)	転移温度 (K)	転移幅 (K)
11	Gd _{1.0} Ba _{2.0} Cu _{3.0}	91	0.3
12	Tb _{1.0} Ba _{2.0} Cu _{3.0}	89	0.4
13	Tm _{1.0} Ba _{2.0} Cu _{3.0}	93	0.4
14	Dy _{1.0} Ba _{2.0} Cu _{3.0}	85	0.9

実施例	仕込み組成 (酸素組成は省略)	転移温度 (K)	転移幅 (K)
15	Ho _{2.0} Ba _{4.0} Cu _{3.0}	65	1.1
16	Ho _{1.0} Ba _{3.0} Cu _{3.0}	92	0.5
17	Er _{1.5} Ba _{1.5} Cu _{3.0}	86	0.6
18	Eu _{1.0} Ba _{2.0} Cu _{3.0}	91	0.6
19	Er _{1.0} Ba _{2.0} Cu _{3.0}	91	0.6
20	Yb _{1.0} Ba _{2.0} Cu _{3.0}	82	0.4
21	Y _{3.0} Sr _{2.0} Cu _{3.0}	35	1.0
22	Sc _{3.0} Sr _{2.0} Cu _{3.0}	15	0.8
23	La _{1.6} Ca _{1.2} Cu _{3.0}	12	0.5

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の加水分解法あるいは加溶媒分解を経由した低温製造法によれば、2価銅の還元が起こらない温度で焼結でき、かつ低温でのヒドロゲルの脱水、あるいはオルガノゲルのアルキル部の熱分解を伴う仮焼結により転移幅のシャープな特性の良い高温超伝導体を再現良く作製することができるという利点を有する。高温超伝導体、特に絶対温度77Kの液体窒素温度以上で超伝導に至る材料は、ジョセフソン素子、電力輸送、高磁場発生磁石等の幅広い工業的応用が期待され、その素材加工上、本発明は低温プロセスで作製できるという点で極めて大きなインパクトを与える。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の方法により作製されたY_{1.0}Ba_{2.0}Cu_{3.0}酸化物超伝導体の抵抗-温度特性を示す図である。

【第1図】

